



TITLE:

Synthesis of Solid-Solution Alloy Nanoparticles and Investigation of their Electrocatalytic Properties(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

Zhang, Quan

CITATION:

Zhang, Quan. Synthesis of Solid-Solution Alloy Nanoparticles and Investigation of their Electrocatalytic Properties. 京都大学, 2018, 博士(理学)

ISSUE DATE:

2018-05-23

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k21248>

RIGHT:

学位規則第9条第2項により要約公開; 許諾条件により要約は2019-03-01に公開

(続紙 1)

京都大学	博 士 (理 学)	氏名	張 権
論文題目	Synthesis of Solid-Solution Alloy Nanoparticles and Investigation of their Electrocatalytic Properties (固溶体ナノ粒子の合成及び電極触媒特性の研究)		
(論文内容の要旨)			
<p>金属ナノ粒子はバルクとは異なる結晶構造、電子構造、相挙動、機能、物性を示すことから、様々な学術分野にわたって研究対象として注目されている。本学位論文では、金属ナノ粒子の新たな物性・機能発現を目指し、バルクには存在しない新規固溶体構造を有するAu-Ru合金ナノ粒子を合成し、その酸素発生反応触媒活性等を議論している。また、同金属組成において結晶構造を制御する合成法を開発し、その触媒特性の違いを議論している。第1章を諸言とし、第2章では、AuRu固溶体ナノ粒子の合成と同定、およびその酸素発生触媒活性の金属組成依存性について、第3章では、AuRu₃固溶体ナノ粒子の結晶構造制御方法と同定について議論している。第4章では、AuRu₃固溶体ナノ粒子の結晶構造制御が酸素発生触媒活性に及ぼす影響について議論し、第5章にて総括を行っている。以下、各章に関して簡潔に業績を述べる。</p> <p>第2章：Solid-Solution Alloy Nanoparticles of the Combination of Immiscible Au and Ru with Large Gap of Reduction Potential and their Enhanced Performance for Oxygen Evolution Reaction (大きな還元電位差を有する非混和性の組み合わせであるAuとRuの固溶体合金ナノ粒子とその増強された酸素発生反応触媒特性)</p> <p>AuとRuはバルクでは固溶しない合金系であり、且つ貴金属元素の中では最も大きな還元電位差を有する組み合わせであるが、全組成に渡り固溶体合金を作製することに初めて成功した。その合金の構造は粉末X線回折、走査透過型電子顕微鏡およびエネルギー分散型X線分析により同定され、原子レベルでAuとRuが混合した固溶体合金を形成していることを明らかにした。これらの合金ナノ粒子を用いて、酸性溶液中における酸素発生反応触媒特性を評価した。Ruはこの反応において高活性な触媒として知られているが、耐酸化耐久性が極めて低い。本章では、Auを固溶することでその活性及び耐久性が向上することを発見し、僅か10%のAuを固溶するだけでもその特性が向上することを明らかにした。</p> <p>第3章：Selective Control of fcc and hcp Crystal Structures in Au-Ru Solid-Solution Alloy Nanoparticles through Chemical Reduction Method (化学的還元法を用いたAu-Ru固溶体合金ナノ粒子におけるfccおよびhcp構造の選択的結晶構造制御)</p> <p>化学的還元法は金属ナノ粒子を作製する手法として主な手法の一つであり、金属イオンを還元することでナノ粒子を原子から逐次的に構築することが可能である。そのため、合成条件によってはバルクでは得られない結晶構造を有する金属ナノ粒子を作製することが可能となる。一方、固溶体合金はその構成元素の組み合わせおよび金属組成・温度で結晶構造は一義的に決まる。そのため、金属の組み合わせ・組成を変えずに固溶体合金の結晶構造を変えることは容易ではない。本章では化学的還元法を用いることで、金属の種類および組成を変えることなく、固溶体合金ナノ粒子の結晶構造を制御する方法について述べた。具体的にはAu：Ru＝1：3の固溶体合金において、面心立方格子(fcc)と六方最密構造(hcp)の作り分けに成功した。バルク状態のAuとRu</p>			

(続紙 2)

はそれぞれfccおよびhcp構造を有する。固溶体合金ナノ粒子を合成する際には、構成元素の金属イオンを同時に還元することが必要条件であるが、その還元速度を固溶体が形成する範囲内で僅かにずらすことで選択的に結晶構造を作り分けることが可能となる。Auイオンが先に還元を始める場合はfcc構造、Ruイオンが先に還元を始める場合はhcp構造となる。還元速度は金属塩の種類や添加剤を加えることで制御した。得られた合金ナノ粒子は粉末X線回折、走査透過型電子顕微鏡およびエネルギー分散型X線分析により同定され、紫外可視吸光スペクトルおよび電気化学分析により結晶構造制御メカニズムを明らかとした。

第4章 : Crystal Structure-Dependent Thermal Stability and Catalytic Performance of AuRu₃ Solid-Solution Alloy Nanoparticles (AuRu₃固溶体合金ナノ粒子の熱安定性および触媒特性の結晶構造依存性)

金属の結晶構造が変化するとその電子状態および表面構造は大きく異なる。例えば触媒特性は反応基質の吸着エネルギーに密接に関わっており、そのエネルギーは基質の吸着サイトや金属表面の電子状態により大きく異なる。本章では、第3章で得られたfccおよびhcp構造のAuRu₃合金ナノ粒子を用いて、その酸素発生反応触媒特性の結晶構造依存性および熱安定性を議論した。熱安定性は大型放射光施設SPring-8にて粉末X線回折のその場温度可変測定を行い、観測した。hcp構造を有する合金はfcc構造を有する合金に比べ高い熱安定性を示すことが分かった。また、酸性溶液中での酸素発生反応触媒特性に関しては繰り返し特性評価において、hcp構造を有する合金触媒の方が高い耐久性を示すことが分かった。

(論文審査の結果の要旨)

当該申請論文は、非平衡液相還元法を用いてバルクでは得られない新規なAu-Ru固溶体合金ナノ粒子を合成し、金属組成比や結晶構造の制御により、担体金属に比べ高い触媒活性や耐久性を見出した点に大きな意義がある。特に同金属組成において、結晶構造を合成方法の違いで精密制御を達成した点は学術的に極めて高く、他に例を見ない。この概念は他の合金系にも応用できると考えられ、他の合金ナノ粒子の研究にも大きな影響を与え、将来的に先進的な技術として世界的に普及することが期待される。加えて、本論文の内容は既に2報が国際的な一流学術雑誌に掲載されており、その研究内容の新規性と重要性は既に世界の研究者から高く評価されている。

よって、本論文は、博士(理学)の学位論文として価値のあるものと認める。平成30年3月12日論文内容とそれに関連した口頭試問を行い、その結果合格と認めた。

要旨公表可能日： 年 月 日以降